

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-085075

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

(21)Application number : 10-254876

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM MKV CO

(22)Date of filing : 09.09.1998

(72)Inventor : ARAI HIROTAKA
TAKEDA YUJI
KANAYAMA MASANORI

(54) COATING SUBSTITUTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating substitution film for obtaining a colored injection molding for an exterior part of an automobile or the like having excellent appearance by using a composite film having a base layer composed of a specified composition.

SOLUTION: A composite film is formed by sequentially laminating a transparent layer, a colored layer, an adhering layer and a base layer. The base layer, which is a component layer of a coating substitution film, is composed of a propylene/ethylene random copolymer (a), 10-300 pts.wt. low-density polyethylene or a linear low-density polyethylene to 100 pts.wt. of (a) (b), and 5-40 pts.wt. talc having an average particle diameter of 10 μ m or lower to 100 pts.wt. of (a)+(b). The coating substitution film has good preforming characteristics for thermoforming, and has an excellent appearance after preforming, thereby it is preferably used for a molding for an exterior part of an automobile or the like such as a bumper, a side mold, a mud guard, a wheel cap, a spoiler or the like which requires designing characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The paint alternative film which a clear layer, a coloring layer, a glue line, and a base material layer are the complex films which come to carry out a laminating one by one, and is characterized by this base material layer consisting of following (a) - (c).

(a) per propylene ethylene random-copolymer (b) (a) 100 weight section — low density polyethylene or a line — per low-density-polyethylene 10 - 300 weight (sections c) ((a) + (b)) 100 weight section — mean particle diameter — talc 5 10 micrometers or less - 40 weight sections [claim 2] The paint alternative film according to claim 1 with which a base material layer contains ethylene and alpha olefin copolymerization rubber.

[Claim 3] The paint alternative film according to claim 2 whose contents of the ethylene and alpha olefin copolymerization rubber of a base material layer are per [5] 100 ((a) + (b)) weight sections - 40 weight sections.

[Claim 4] A paint alternative film given in any 1 term of claims 1-3 whose thickness of this clear layer a clear layer consists of a fluoro resin and thermoplastic acrylic resin, and is 20-100 micrometers.

[Claim 5] A paint alternative film given in any 1 term of claims 1-4 whose thickness of this coloring layer a coloring layer consists of a coloring agent and thermoplastic acrylic resin or thermoplastic acrylic resin, and a fluoro resin, and is 5-50 micrometers.

[Claim 6] A paint alternative film given in any 1 term of claims 1-5 which have the layer which a glue line turns into from chlorinated-polyolefins system resin or the layer which consists of thermoplastic acrylic resin, and the layer which consists of chlorinated-polyolefins system resin.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the paint alternative film for forming a coloring coat layer in injection molding and coincidence on the front face of the mold goods manufactured by injection molding in detail about the paint alternative film which is excellent in the appearance after shaping.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although most is fabricated by injection molding, after automobile exterior parts made from plastics, such as a bumper and a side mall, carry out spray painting of the thermosetting resin coating of an acrylic denaturation melamine system or an acrylic denaturation isocyanate system to mold goods from viewpoints, such as design nature and a sex with a blemish-proof, in almost all cases, paint is performed by the approach of making it construct a bridge by baking. That is, since many processes of making it dry with a dryer were needed after applying a coating through the process which amounts to several steps with a paint facility specially in a plastics injection-molded product, there was a problem that many costs started in paint. Moreover, there was also a problem that there was concern on the station environmental sanitation of the volatile organic solvent discharge at the time of desiccation or environmental protection.

[0003] This is beforehand inserted in metal mold, after preforming the compound sheet which consists of a configuration of a clear layer, a coloring layer, and a backup sheet (base material layer) in the Patent Publication Heisei No. 503077 [two to] official report, the examination for solving or mitigating such a problem in recent years is made, for example, injection molding of the synthetic resin is carried out, and it unifies, and the method of obtaining the mold goods which prepared the coloring coat

layer is proposed.

[0004] Moreover, by recently, polyolefine-ization of autoparts is progressing, in connection with it, many sheets with which the above compound sheets also used polyolefine system resin for the base material layer are required, and various sheets are examined. However, in the phase of heat-treatment of preforming, as for these compound sheets, degradation of the appearance by generating of the surface irregularity called SAMEHADA phenomenon tended to break out, it did not cancel after injection molding but this phenomenon had the problem that mold goods with image clarity high as that result could not be obtained.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention improves the above-mentioned fault and is to offer the paint alternative film for obtaining coloring injection-molded products, such as exterior parts for automobiles which are excellent in an appearance.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, by using the complex film which has the base material layer of a specific presentation, this invention person etc. found out that the above-mentioned technical problem was solvable, and resulted in this invention. That is, a clear layer, a coloring layer, a glue line, and a base material layer are the complex films which come to carry out a laminating one by one, and the place made into the summary of this invention consists in the paint alternative film characterized by this base material layer consisting of following (a) - (c).

[0007] (a) per propylene ethylene random-copolymer (b) (a) 100 weight section -- low density polyethylene or a line -- per low-density-polyethylene 10 - 300 weight (sections c) ((a) + (b)) 100 weight section -- mean particle diameter -- talc 5 10 micrometers or less - 40 weight sections [0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. As for the clear layer which is 1 configuration layer of the paint alternative film of class configuration 1. clear layer this invention of a paint alternative film, what consists of mixture of a fluororesin and thermoplastic acrylic resin is desirable. As a fluororesin, although a Pori fluoride [vinyl], polyvinylidene fluoride, Pori ethylene tetrafluoride, and ethylene-ethylene tetrafluoride copolymer etc. can be used, since the moldability at the time of preforming is good, polyvinylidene fluoride (PVDF) is suitable.

[0009] On the other hand, although methacrylic ester system resin can be made into

the start and various thermoplastic acrylic resin can be used as thermoplastic acrylic resin, it is desirable that the viewpoint of the sex with a blemish-proof on the front face of mold goods to glass transition temperature (T_g) is a thing 60 degrees C or more. As for the mixed ratio of a fluoro-resin and thermoplastic acrylic resin, a fluoro-resin / thermoplastic acrylic resin = 20–80/20 are desirable at a weight ratio. [80–20] If a weight ratio is smaller than 20/80, while weatherability will fall, since shock resistance also falls, if 80/20 is exceeded, the sex with a blemish-proof of a paint alternative film is not inferior and desirable preferably.

[0010] If 20–100 micrometers is desirable and it is thinner than 20 micrometers as thickness of a clear layer, it will become the inclination for a mold-goods appearance (especially feeling of depth) to fall, even if it makes it conversely thicker than 100 micrometers, there is no improvement effectiveness in an appearance, physical properties, etc., and it is not desirable in cost. In addition to a fluoro-resin and thermoplastic acrylic resin, other synthetic resin may be blended with a clear layer in the range which does not spoil the purpose of this invention. Moreover, various resin additives can be blended if needed.

[0011] 2. What consists of mixture of a coloring agent and thermoplastic acrylic resin or thermoplastic acrylic resin, and a fluoro-resin is suitable for the coloring layer which is 1 configuration layer of the paint alternative film of coloring layer this invention from points, such as weatherability and pigment dispersibility. When using the mixture of thermoplastic acrylic resin and a fluoro-resin, it is desirable to make it a fluoro-resin become below 90 weight sections to the total quantity 100 weight section of thermoplastic acrylic resin and a fluoro-resin. Since sufficient adhesion with the base material layer through a glue line will become is hard to be obtained if fluoro-resins increase in number more than 90 weight sections, it is not desirable.

[0012] As a fluoro-resin and thermoplastic acrylic resin, what was mentioned above "1. a clear layer" can be used. As a coloring agent used for a coloring layer, carbon black, titanium oxide, kaolin clay, a zinc white, red ocher, Permanent Red, a molybdenum orange, cobalt blue, ultramarine blue, a copper phthalocyanine blue, manganese violet, etc. are mentioned that what is necessary is just to choose out of an inorganic pigment, an organic pigment, etc. These pigments can be used even if, and it combines two or more sorts. Moreover, in order to take out a metallic tone and pearl tone, an aluminum flake and a pearl pigment may be added to the above-mentioned pigment.

[0013] Although the loadings of a coloring agent change with color tones made into the class and the purpose of a coloring agent, they are usually per [0.1] resinous principle 100 weight section – 50 weight sections extent. The thickness of a coloring

layer has desirable 5–50 micrometers. Since the color of the part lengthened in preforming will serve as the inclination to change a lot if thickness is thinner than 5 micrometers, it is not desirable. Moreover, even if it makes it thicker than 50 micrometers, the improvement effectiveness in the engine performance is small, and is not desirable in cost. In addition to a fluororesin and thermoplastic acrylic resin, other synthetic resin may be blended with a coloring layer in the range which does not spoil the purpose of this invention. Moreover, various resin additives can be blended if needed.

[0014] 3. What is necessary is just to fully paste up a base material layer and a coloring layer as a synthetic-resin component which forms the glue line which is 1 configuration layer of the paint alternative film of glue line this invention. As such a thing, chlorinated-polyolefins system resin (these acrylic conversion resin is included), such as chlorinated polyethylene and chlorination polypropylene, is suitable. Moreover, a layered product is sufficient as it, this glue line has the desirable layered product which has the layer which consists of the layer and chlorinated-polyolefins system resin which consist of thermoplastic acrylic resin as such a thing, and its layered product which especially consists of two-layer [these] is desirable.

[0015] Especially as chlorinated-polyolefins system resin used for a glue line, chlorination polypropylene is desirable. As thermoplastic acrylic resin, what was mentioned above "1. a clear layer" can be used. The layer which consists of thermoplastic acrylic resin when a glue line is the layered product which has the layer which consists of the layer and chlorinated-polyolefins system resin which consist of thermoplastic acrylic resin is made into the side which touches a coloring layer, and the layer which consists of chlorinated-polyolefins system resin is made into the side which touches a base material layer, and, as for thermoplastic acrylic resin, it is desirable to make it the same synthetic resin as what is used for a coloring layer. Moreover, it is desirable to choose suitably with the presentation of a base material layer also about chlorinated-polyolefins system resin.

[0016] As for the thickness of a glue line, it is desirable that it is 3–30 micrometers. Furthermore, in addition to chlorinated-polyolefins system resin and thermoplastic acrylic resin, other synthetic resin may be blended with a glue line in the range which does not spoil the purpose of this invention. Moreover, various resin additives can be blended if needed.

[0017] 4. The base material layer which is 1 configuration layer of the paint alternative film of base material layer this invention consists of following (a) – (c).

(a) per propylene ethylene random-copolymer (b) (a) 100 weight section — low

density polyethylene or a line — per low-density-polyethylene 10 – 300 weight (sections c) ((a) + (b)) 100 weight section — mean particle diameter — talc 5 10 micrometers or less – 40 weight sections [0018] The content of the ethylene of a propylene ethylene random copolymer has 1 – 10 desirable % of the weight, and its 2 – 6 % of the weight is especially desirable. low density polyethylene or a line — per propylene ethylene random-copolymer 100 weight section, when fewer than 10 weight sections, the molding-temperature range of preforming of a paint alternative film becomes [low density polyethylene] narrow, and a moldability worsens. On the other hand, when [than the 300 weight sections] more, while adhesion with the injection-molding resin of business, such as automobile exterior parts, worsens, thermal resistance and rigidity fall. If the rigidity of a film is low, the configuration holdout of a preforming article will worsen and will pose a problem at the time of injection molding. low density polyethylene or a line — the loadings of low density polyethylene — per [15] propylene ethylene random-copolymer 100 weight section – the 100 weight sections — the 20 – 100 weight section is especially desirable, and further 25 – 60 weight sections are more desirable.

[0019] the mean particle diameter of the talc blended with a base material layer — 10 micrometers or less — desirable — 5 micrometers or less — it is — loadings — per [5] 100 ((a) + (b)) weight sections – 40 weight sections — it is 10 – 30 weight section preferably. If the mean particle diameter of talc is larger than 10 micrometers, the appearance of the paint alternative film after shaping will fall, and even if there are more loadings of talc than 40 weight sections, the appearance after shaping falls. It is useful also from a viewpoint of the configuration holdout of a preforming article to carry out the amount combination of specification of the talc of the above-mentioned specific particle diameter, in order to also give the rigid improvement effectiveness of a film.

[0020] Furthermore, it is desirable to blend ethylene and alpha olefin copolymerization rubber with it, in order to raise the shock resistance required of autoparts, such as a bumper, in a base material layer. Per [5] 100 ((a) + (b)) weight sections – 40 weight sections are desirable still more desirable, and the loadings of this copolymerization rubber are 10 – 20 weight section. If the shock-proof improvement effectiveness is hard to be acquired and 40 weight sections are exceeded, when there are few loadings of ethylene and alpha olefin copolymerization rubber than 5 weight sections, while reducing the appearance after shaping, it is not desirable in order to reduce the rigidity of a film.

[0021] What is necessary is to mention a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene

-1, octene -1, 4-methyl pentene -1, and heptene-1 grade, and just to use these one sort or two sorts or more as a component of the alpha olefin of ethylene and alpha olefin copolymerization rubber. Moreover, in order to raise the rigidity of an appearance and a film in a base material layer, a crystalline-nucleus agent may be blended. the sorbitol system crystalline-germ agent generally used for polyolefine system resin as a crystalline-germ agent — useful — loadings — per [0.1] resinous principle 100 weight section - 3 weight sections — it is 0.2 - 1 weight section preferably.

[0022] Furthermore, in addition to each above-mentioned resinous principle, other synthetic resin may be blended with a base material layer in the range which does not spoil the purpose of this invention. Moreover, various resin additives can be blended if needed. As for the thickness of a base material layer, it is desirable to be referred to as 0.1-1mm in order to control destruction by the configuration maintenance after preforming, and the injection pressure at the time of injection molding, and fusion by the heat from injection resin.

[0023] In manufacture this invention of a paint alternative film, each class of a clear layer, a coloring layer, a glue line, and a base material layer can be manufactured as follows. It is good for formation of a clear layer, a coloring layer, and a glue line to use a mold-release characteristic film. That is, sequential two coats can be carried out on a mold-release characteristic film with the reverse roll coat method of the conventional known, a comma coating method, etc., and what dissolved or distributed the resin which forms each class to the organic solvent can be formed. When thickness is thin, the gravure coat method can also be used. Moreover, it is possible to form also by extrusion molding depending on the class of synthetic resin to choose.

[0024] What is necessary is just to film-ize a base material layer by the T-die extrusion method of the conventional known etc. After carrying out a laminating by heat lamination at the temperature more than the softening temperature of the resin which used for the glue line mold-release characteristic film/(a clear layer / coloring layer / glue line) formed by the above-mentioned approach, and a base material layer, a mold-release characteristic film is exfoliated and the paint alternative film of this invention is obtained. As a mold-release characteristic film, points in the case of a heat lamination, such as thermal resistance, to a polyethylene terephthalate film is suitable.

[0025] Next preforming of the paint alternative film obtained by the shaping above-mentioned approach of the components (mold goods) using a paint alternative film is carried out by thermoforming, and it is used as the three-dimension Plastic

solid (preforming article) of the target components and the configuration where it corresponded. As thermoforming, although the shaping approaches, such as a vacuum forming, pressure forming, and vacuum pressure shaping, are suitable, especially a vacuum forming is simple and desirable.

[0026] After heating a paint alternative film in a vacuum forming using a far-infrared ceramic heater from both sides, for example, By moving metal mold vertically and horizontally, contacting some heated paint alternative films to metal mold, and carrying out vacuum suction of the air between this film and metal mold through the vacuum hole opened in metal mold The approach of making stick and fix a paint alternative film plane to metal mold, carrying out size enlargement, and carrying out cooling solidification by the forced-cooling method by a blower etc. is suitable.

[0027] Moreover, spraying air from the direction in contact with metal mold, and blowing up the film after this heating in the shape of a semi-sphere before vacuum suction, after paint alternative film heating, in order to make elongation of the film at the time of a vacuum forming into homogeneity by the entire component, there is also the approach of fabricating and it is suitable for components with a diaphragm deep [especially]. Next, after injection molding of the components using the obtained paint alternative film inserts this preforming article in the injection molding die of the pair which has a mold cavity with the front face ground to the degree of hardness of high gloss by hard [which is a configuration corresponding to the configuration of the preforming article of the three dimension which preforms as mentioned above and is acquired, and does not have surface discontinuity], it closes metal mold, injects and pours in melting resin, and performs it. In this case, it is necessary to consider so that the preforming article fixed in metal mold may be turned over from metal mold or it may not move. Moreover, in order that the resin injected and poured in may protect turning to a mold cavity side from a preforming article from the gate, and in order to prevent generating of Siwa by weld, it is necessary to also consider the class of gate, a number, a location, a direction, and a configuration. Although a direct gate, a submarine gate, etc. are good and need to take into consideration the fluidity of the configuration of components, and injection resin etc. as the number of the gates especially as a class of gate, considering as one point is desirable. After injecting and pouring in melting resin, it cools and the components with which the mold was opened, mold goods were taken out, and the above-mentioned preforming article was built into one as a coloring coat layer are obtained.

[0028]

[Example] Hereafter, although this invention is explained based on an example, this

invention is not limited by the following examples unless the summary is exceeded.

[0029] The layered product was produced by carrying out sequential two coats so that it may become the configuration of a publication in Table -1 on the production mold-release characteristic polyester film of the production 1 (a clear layer / coloring layer / glue line) of examples 1-5, the example 1 of a comparison - 6a paint alternative film. Each class was formed by the reverse roll coat method, after dissolving or distributing the constituent given in Table -1 into toluene, a methyl ethyl ketone, gamma-butyrolactone, or such mixture, respectively.

[0030] 2) By the presentation given in the production table -2 of a base material layer, it film-ized by the T-die extrusion method so that it might become 0.5mm in thickness, and the base material layer was obtained.

After carrying out the heat lamination of the base material layer obtained by (2) at the glue line side of the layered product obtained by 1) by the temperature of 150 degrees C, and the pressure of 10kg/cm, mold-release characteristic polyester film was exfoliated and the paint alternative film was obtained.

[0031] b) After evaluating the vacuum-forming possible temperature requirement of the paint alternative film obtained with the shaping a of components, the vacuum forming was carried out at proper temperature and the preforming article of the configuration of drawing 1 was produced. Specifically, vacuum-forming temperature is 160 degrees C in 140 degrees C and the examples 2 and 3 of a comparison in 150 degrees C and an example 5 in examples 1-4 and the examples 1, 4-6 of a comparison, respectively.

[0032] In addition, the near magnitude of a preforming article is 150mm of longitudinal directions, the 70mm of the directions of a short hand, and the 8mm of the thickness directions. After inserting the produced preforming article in the cavity side of a injection molding die and fixing, a mold clamp meal and polypropylene resin (Japan Polychem BC2E) were injected, and components were obtained.

[0033] c) The vacuum-forming possible temperature requirement was evaluated using the evaluation mold (vacuum forming public funds mold) of the evaluation 1 vacuum-forming nature evaluation contraction ratio 0.5 of components, and the result was indicated to Table -3. The evaluation result is as follows.

A moldability is good. O > ** > x Moldability **** (molding-temperature range **) (molding-temperature range **)

[0034] 2) About the components obtained by the appearance evaluation b of components, an appearance, 60-degree gross, and image image clarity were evaluated, and the result was indicated to Table -3. In addition, a valuation basis and the

measuring method are as follows.

- Appearance : viewing estimated ten steps.

SAMEHADA Nothing <- 10, 9...2, 1-> SAMEHADA Work and 60 degree gross: Suga Test Instruments Co., Ltd. make Handicap glossmeter HG-268 use and image image clarity : Suga Test Instruments Co., Ltd. make Portable map visibility measuring instrument HA-NSIC Use in addition 60-degree gross, and image image clarity were measured in the flat-surface part of the components built into one by using as a coloring coat layer the preforming article of the configuration shown in drawing 1 .

[0035]

[Table 1]

[0036]

[Table 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0037]

[Table 3]

[0038]

[Effect of the Invention] Since the preforming nature by thermoforming is good and excellent in the appearance after preforming, the paint alternative film of this invention is used suitable for mold goods, such as automobile exterior parts, such as a bumper of which design nature is required, a side mall, a mud guard, a wheel cap, and a spoiler.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The perspective view of the preforming article of the paint alternative film of this invention

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-85075

(P2000-85075A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

Z 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-254876

(22) 出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71) 出願人 000176774

三菱化学エムケーブイ株式会社

東京都港区芝四丁目1番23号

(72) 発明者 荒井 博孝

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地

三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(72) 発明者 竹田 雄二

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地

三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装代替フィルム

(57) 【要約】

【課題】 成形後の外観に優れる塗装代替フィルムの提供。

【解決手段】 透明層、着色層、接着層及び基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、該基材層が下記 (a) ~ (c) からなる塗装代替フィルム。

(a) プロピレン・エチレンランダム共重合体

(b) (a) 100重量部当たり低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン10~300重量部

(c) ((a) + (b)) 100重量部当たり平均粒子径が10 μ m以下のタルク5~40重量部

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明層、着色層、接着層及び基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、該基材層が下記(a)～(c)からなることを特徴とする塗装代替フィルム。

(a) プロピレン・エチレンランダム共重合体

(b) (a) 100重量部当たり低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン10～300重量部

(c) ((a) + (b)) 100重量部当たり平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のタルク5～40重量部

【請求項2】 基材層がエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムを含有する請求項1に記載の塗装代替フィルム。

【請求項3】 基材層のエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの含有量が((a) + (b)) 100重量部当たり5～40重量部である請求項2に記載の塗装代替フィルム。

【請求項4】 透明層がフッ素樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂からなり、かつ該透明層の厚みが $20\sim 100\mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれか一項に記載の塗装代替フィルム。

【請求項5】 着色層が着色剤及び、熱可塑性アクリル樹脂または熱可塑性アクリル樹脂とフッ素樹脂とからなり、かつ該着色層の厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ である請求項1～4のいずれか一項に記載の塗装代替フィルム。

【請求項6】 接着層が塩素化ポリオレフィン系樹脂からなる層、または熱可塑性アクリル樹脂からなる層と塩素化ポリオレフィン系樹脂からなる層を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の塗装代替フィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、成形後の外観に優れる塗装代替フィルムに関し、詳しくは射出成形により製造される成形品の表面に、射出成形と同時に着色被膜層を形成するための塗装代替フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】バンパー、サイドモール等のプラスチック製自動車外装部品は、大半が射出成形によって形成されるが、意匠性、耐傷付き性といった観点から、ほとんどの場合、アクリル変性メラミン系またはアクリル変性イソシアネート系の熱硬化性樹脂塗料を成形品にスプレー塗装した後、焼き付けによって架橋させる方法で塗装が施されている。すなわち、プラスチック射出成形品をわざわざ塗装設備で数段階に及ぶ工程を経て塗料を塗布した後、乾燥設備で乾燥させるという多くの工程を必要とするため、塗装には多くの費用がかかるという問題があった。また、乾燥時の揮発性の有機溶剤排出という職場環境衛生や環境保護上の懸念があるという問題もあった。

【0003】近年、このような問題を解決または軽減す

るための検討がなされており、例えば、特表平2-503077号公報では、透明層、着色層及びバックアップシート（基材層）の構成よりなる複合シートを予備成形した後、これを予め金型に挿入して、合成樹脂を射出成形して一体化し、着色被膜層を設けた成形品を得る方法が提案されている。

【0004】また、最近では自動車部品のポリオレフィン化が進んでおり、それに伴い、上記のような複合シートも基材層にポリオレフィン系樹脂を用いたシートが多く要求されるようになってきており、各種シートが検討されている。しかしながら、これらの複合シートは予備成形の加熱処理の段階において、サメハダ現象といわれる表面凹凸の発生による外観の劣化が起きやすく、この現象は射出成形後においても解消せず、その結果として像鮮映度の高い成形品を得ることができないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を改良し、外観に優れる自動車用外装部品等の着色射出成形品を得るための塗装代替フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の問題を解決するために鋭意検討した結果、特定の組成の基材層を有する複合フィルムを使用することにより上記課題が解決できることを見出して本発明に至った。すなわち、本発明の要旨とするところは、透明層、着色層、接着層及び基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、該基材層が下記(a)～(c)からなることを特徴とする塗装代替フィルムに存する。

【0007】(a) プロピレン・エチレンランダム共重合体

(b) (a) 100重量部当たり低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン10～300重量部

(c) ((a) + (b)) 100重量部当たり平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のタルク5～40重量部

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

塗装代替フィルムの各層構成**1. 透明層**

本発明の塗装代替フィルムの一構成層である透明層は、フッ素樹脂と熱可塑性アクリル樹脂との混合物からなるものが好ましい。フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、エチレン-4フッ化エチレン共重合体等を用い得るが、予備成形時の成形性が良好なことからポリフッ化ビニリデン(PVDF)が好適である。

【0009】一方、熱可塑性アクリル樹脂としては、メタクリル酸エステル系樹脂をはじめとし、各種熱可塑性アクリル樹脂を用いることができるが、成形品表面の耐

傷付き性の観点から、ガラス転移温度 (T_g) が 60°C 以上のものであることが好ましい。フッ素樹脂と熱可塑性アクリル樹脂の混合比率は、重量比でフッ素樹脂/熱可塑性アクリル樹脂 = $20 \sim 80 / 80 \sim 20$ が好ましい。重量比が $20 / 80$ より小さいと、耐候性が低下するとともに、耐衝撃性も低下するため好ましくなく、 $80 / 20$ を超えると、塗装代替フィルムの耐傷付き性が劣り好ましくない。

【0010】透明層の厚みとしては $20 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ より薄いと成形品外観（特に深み感）が低下する傾向となり、逆に $100 \mu\text{m}$ より厚くしても外観、物性等に向上効果は無く、コスト的にも好ましくない。透明層には、フッ素樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂に加え、本発明の目的を損なわない範囲で他の合成樹脂を配合してもよい。また、必要に応じ各種樹脂添加剤を配合することができる。

【0011】2. 着色層

本発明の塗装代替フィルムの一構成層である着色層は、着色剤及び、熱可塑性アクリル樹脂または熱可塑性アクリル樹脂とフッ素樹脂との混合物からなるものが耐候性、顔料分散性等の点から好適である。熱可塑性アクリル樹脂とフッ素樹脂との混合物を用いる場合には、熱可塑性アクリル樹脂とフッ素樹脂の合計量 100 重量部に対してフッ素樹脂が 90 重量部以下となるようにするのが好ましい。フッ素樹脂が 90 重量部より多くなると接着層を介した基材層との十分な接着が得られ難くなるため好ましくない。

【0012】フッ素樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂としては、上記「1. 透明層」で挙げたものを用いることができる。着色層に使用する着色剤としては、無機顔料、有機顔料等から選べば良く、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、カオリンクレー、亜鉛華、ベンガラ、パーマネントレッド、モリブデンオレンジ、コバルトブルー、群青、フタロシアニンブルー、マンガンバイオレット等が挙げられる。これらの顔料は、単独でも、2種以上を組み合わせても使用できる。また、メタリック調、パール調を出すために、上記顔料にアルミフレーク、パール顔料を加えても良い。

【0013】着色剤の配合量は、着色剤の種類及び目的とする色調により異なるが通常樹脂成分 100 重量部当たり $0.1 \sim 50$ 重量部程度である。着色層の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。厚みが $5 \mu\text{m}$ より薄いと予備成形において伸ばされた部分の色が大きく変化する傾向となるため好ましくない。また、 $50 \mu\text{m}$ より厚くしても性能向上効果は小さく、コスト的にも好ましくない。着色層には、フッ素樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂に加え、本発明の目的を損なわない範囲で他の合成樹脂を配合してもよい。また、必要に応じ各種樹脂添加剤を配合することができる。

【0014】3. 接着層

本発明の塗装代替フィルムの一構成層である接着層を形成する合成樹脂成分としては、基材層と着色層とを十分に接着するものであれば良い。このようなものとしては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン系樹脂（これらのアクリル変成樹脂を含む）が好適である。また該接着層は積層体でも良く、このようなものとしては、熱可塑性アクリル樹脂からなる層及び塩素化ポリオレフィン系樹脂からなる層とを有する積層体が好ましく、特にこれら2層からなる積層体が好ましい。

【0015】接着層に用いられる塩素化ポリオレフィン系樹脂としては、特に塩素化ポリプロピレンが好ましい。熱可塑性アクリル樹脂としては、上記「1. 透明層」で挙げたものを用いることができる。接着層が熱可塑性アクリル樹脂からなる層及び塩素化ポリオレフィン系樹脂からなる層を有する積層体である場合は、熱可塑性アクリル樹脂からなる層を着色層と接する側とし、塩素化ポリオレフィン系樹脂からなる層を基材層と接する側にし、かつ熱可塑性アクリル樹脂は着色層に用いるものと同じ合成樹脂にすることが好ましい。また、塩素化ポリオレフィン系樹脂についても基材層の組成により適宜選択することが好ましい。

【0016】接着層の厚みは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。更に接着層には、塩素化ポリオレフィン系樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂に加え、本発明の目的を損なわない範囲で他の合成樹脂を配合してもよい。また、必要に応じ各種樹脂添加剤を配合することができる。

【0017】4. 基材層

本発明の塗装代替フィルムの一構成層である基材層は、下記 (a) ~ (c) からなるものである。

(a) プロピレン・エチレンランダム共重合体

(b) (a) 100 重量部当たり低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン $10 \sim 300$ 重量部

(c) ((a) + (b)) 100 重量部当たり平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下のタルク $5 \sim 40$ 重量部

【0018】プロピレン・エチレンランダム共重合体のエチレンの含有量は、 $1 \sim 10$ 重量% が好ましく、特に $2 \sim 6$ 重量% が好ましい。低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンがプロピレン・エチレンランダム共重合体 100 重量部当たり 10 重量部より少ない場合は、塗装代替フィルムの予備成形の成形温度範囲が狭くなり成形性が悪くなる。一方、 300 重量部より多い場合は、自動車外装部品等用の射出成形樹脂との接着が悪くなるとともに、耐熱性、剛性が低下する。フィルムの剛性が低いと、予備成形品の形状保持性が悪くなり、射出成形時に問題となる。低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンの配合量はプロピレン・エチレンランダム共重合体 100 重量部当たり $15 \sim 100$ 重量部、特に $20 \sim 100$ 重量部が好ましく、更に $25 \sim 60$ 重量部がより好ましい。

【0019】基材層に配合するタルクの平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であり、配合量は $(a) + (b)$ 100重量部当たり5~40重量部、好ましくは10~30重量部である。タルクの平均粒子径が $10\mu\text{m}$ より大きいと成形後の塗装代替フィルムの外観が低下し、またタルクの配合量が40重量部より多くても成形後の外観が低下する。上記特定粒子径のタルクを特定量配合することはフィルムの剛性向上効果も与えるため、予備成形品の形状保持性の観点からも有用である。

【0020】更に基材層には、バンパー等の自動車部品に要求される耐衝撃性を向上させるため、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムを配合するのが好ましい。該共重合ゴムの配合量は、 $(a) + (b)$ 100重量部当たり5~40重量部が好ましく、更に好ましくは10~20重量部である。エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの配合量が5重量部より少ない場合、耐衝撃性の向上効果が得られ難く、また、40重量部を超えると、成形後の外観を低下させるとともに、フィルムの剛性を低下させるため好ましくない。

【0021】エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの α -オレフィンの成分としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いれば良い。また、基材層には外観およびフィルムの剛性を向上させるために、結晶核剤を配合してもよい。結晶核剤としては、一般にポリオレフィン系樹脂に用いられているソルビトール系結晶核剤が有用で、配合量は樹脂成分100重量部当たり0.1~3重量部、好ましくは0.2~1重量部である。

【0022】更に基材層には、上記各樹脂成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で他の合成樹脂を配合してもよい。また、必要に応じ各種樹脂添加剤を配合することができる。基材層の厚みは、予備成形後の形状保持および射出成形時の射出圧力による破壊や、射出樹脂からの熱による融解を抑制するため0.1~1mmとするのが好ましい。

【0023】塗装代替フィルムの製造

本発明において、透明層、着色層、接着層及び基材層の各層は以下のように製造できる。透明層、着色層及び接着層の形成には、離型性フィルムを使用するとよい。すなわち、各層を形成する樹脂を有機溶剤に溶解、または分散したものを、従来既知のリバースロールコート法、コンマコート法等により離型性フィルムの上に順次重ね塗りして形成することができる。膜厚が薄い場合はグラビアコート法も用いることができる。また、選択する合成樹脂の種類によっては押出し成形によっても形成することが可能である。

【0024】基材層は従来既知のTダイ押出し法等によ

りフィルム化すればよい。上記方法により形成した離型性フィルム／（透明層／着色層／接着層）と基材層とを接着層に用いた樹脂の軟化点以上の温度で熱ラミネートにより積層した後、離型性フィルムを剥離して本発明の塗装代替フィルムが得られる。離型性フィルムとしては、熱ラミネートの際の耐熱性等の点からポリエチレンテレフタレートフィルムが好適である。

【0025】塗装代替フィルムを用いた部品（成形品）の成形

上記方法により得られた塗装代替フィルムは、次に熱成形により予備成形されて目的とする部品と対応した形状の3次元成形体（予備成形品）とされる。熱成形としては、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の成形方法が好適であるが、特に真空成形が簡便で好ましい。

【0026】真空成形では、例えば塗装代替フィルムを両面から遠赤外線セラミックヒーターを使って加熱した後、金型を上下左右に移動させ、加熱した塗装代替フィルムの一部を金型に接触させ、該フィルムと金型との間にある空気を金型にあけてある真空孔を通して真空引きすることにより、塗装代替フィルム面を金型に密着、固定させて賦形し、送風機等による強制冷却法により冷却固化をする方法が好適である。

【0027】また、真空成形時のフィルムの伸びを部品全体で均一にするために、塗装代替フィルム加熱後、真空引きの前に、金型に接触する方向から空気を吹き付けて該加熱後のフィルムを半球状に膨らませながら、成形を行う方法もあり、特に絞りの深い部品には好適である。次に、得られた塗装代替フィルムを用いた部品の射出成形は、上記のように予備成形して得られる3次元の予備成形品の形状に対応した形状で、かつ表面欠陥のない硬質で高光沢の、硬度に研磨した表面をもつキャビティを有する一対の射出成形用金型に該予備成形品を挿入した後、金型を閉じて、溶融樹脂を射出、注入して行う。この場合、金型内に固定された予備成形品が金型からめくれたり、動いたりしないように配慮する必要がある。また、ゲートから射出、注入される樹脂が予備成形品よりキャビティ側に回り込むのを防ぐため、また、ウェルドによるシワの発生を防ぐため、ゲートの種類、数、位置、方向、形状にも配慮する必要がある。特にゲートの種類としては、ダイレクトゲート、サブマリニングゲート等がよく、また、ゲートの数としては、部品の形状、射出樹脂の流動性等も考慮する必要があるが、1点とすることが好ましい。溶融樹脂を射出、注入した後、冷却し、型を開いて成形品を取り出し上記予備成形品が着色被膜層として一体に組み込まれた部品が得られる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例によって限定されるものではない。

【0029】実施例1～5、比較例1～6

a) 塗装代替フィルムの作製

1) (透明層/着色層/接着層)の作製

離型性ポリエステルフィルム上に表-1に記載の構成になるように順次重ね塗りすることによって積層体を作製した。各層は、それぞれ表-1に記載の組成物をトルエン、メチルエチルケトン、γ-ブチロラクトンまたはこれらの混合物に溶解または分散した上で、リバースロールコート法により形成した。

【0030】2) 基材層の作製

表-2に記載の組成にて、厚さ0.5mmになるようにTダイ押し法にてフィルム化し、基材層を得た。

1)で得られた積層体の接着層側に(2)で得られた基材層を、温度150℃、圧力10kg/cmで熱ラミネートした後、離型性ポリエステルフィルムを剥離して塗装代替フィルムを得た。

【0031】b) 部品の成形

成形性良好 ○ > △ > × 成形性劣る
(成形温度範囲 広) (成形温度範囲 狭)

【0034】2) 部品の外観評価

b)で得られた部品について、外観、60°グロス及び

・外観：目視により10段階評価した。

サメハダ 無 ←10, 9・・・2, 1→ サメハダ 著

・60°グロス：スガ試験機(株)製 ハンディ光沢計HG-268使用

・像鮮映度：スガ試験機(株)製 携帯用写像鮮明度測定器HA-NSIC
使用

尚、60°グロス及び像鮮映度は図1に示す形状の予備成形品を着色被膜層として一体に組み込んだ部品の平面部分にて測定した。

a)で得られた塗装代替フィルムの真空成形可能温度範囲を評価したうえで、適正温度にて真空成形を実施し、図1の形状の予備成形品を作製した。真空成形温度は、具体的には、それぞれ実施例1～4、比較例1、4～6においては150℃、実施例5においては140℃、比較例2、3においては160℃である。

【0032】なお、予備成形品のおおよその大きさは、長手方向150mm、短手方向70mmおよび厚み方向8mmである。作製した予備成形品を射出成形用金型のキャビティ面に挿入、固定した後、型締めし、ポリプロピレン樹脂(日本ポリケム(株)製 BC2E)を射出して、部品を得た。

【0033】c) 部品の評価

1) 真空成形性評価

絞り比0.5の評価型(真空成形用金型)を用いて真空成形可能温度範囲を評価し結果を表-3に記載した。評価結果は以下の通りである。

像鮮映度を評価し、結果を表-3に記載した。尚、評価基準及び測定方法は以下の通りである。

【0035】

【表1】

表-1 塗装代替フィルムの構成

	各層組成
透明層	PVDF / PMMA = 80 / 20 (重量比)
着色層	PVDF / PMMA = 40 / 60 (重量比) 顔料：Sparkle Silver 3141-ST 20重量部(対樹脂合計量100重量部)
接着層	塩素化ポリビニル樹脂： 日本製紙(株)製 スーパーボンド822
基材層	表-2記載

*表-1中の符号等の説明：

PVDF：ポリフッ化ビニリデン樹脂

ペンウオルト社製 カイナー301F (商品名)

PMMA：ポリメチルメタクリレート樹脂

デュポン社製 エルバサイト2010 (商品名)

Sparkle Silver 3141-ST (商品名)：Silverline Manufacturing Co. 製顔料

【0036】

【表2】

表-2 基材層の組成

	PP成分;配合量			PE成分;配合量			タルク	
	ランダム	ホモ	ブロック	LLDPE	LDPE	HDPE	配合量	平均粒子径
実施例1	70			20			10	2
2	60			20			20	"
3	50			15			35	"
4	60				20		20	"
5	30			50			20	"
比較例1	60					20	20	"
2		60		20			20	"
3			60	20			20	"
4	70			30			0	"
5	35			20			45	"
6	60			20			20	15

*表-2中の配合量の単位は重量部、平均粒子径の単位は μm

**表-2中の符号等の説明:

ランダム;プロピレン・エチレンランダム共重合体

日本*リウム(株)製 EG7(商品略称)

ホモ;プロピレン単重合体

日本*リウム(株)製 EA9(商品略称)

ブロック;プロピレン・エチレンブロック共重合体

日本*リウム(株)製 EC9(商品略称)

LLDPE;線状低密度ポリエチレン

日本*リウム(株)製 UF230(商品略称)

LDPE;低密度ポリエチレン

日本*リウム(株)製 LF240(商品略称)

HDPE;高密度ポリエチレン

日本*リウム(株)製 HJ340(商品略称)

【0037】

【表3】

表-3 評価結果

	真空成形性	目視外観	60°グレイ	像鮮映度
実施例1	○	9	85	75
2	○	9	85	75
3	○	8	80	70
4	○	9	80	70
5	○	8	80	70
比較例1	○	5	70	35
2	○	7	80	60
3	○	7	75	60
4	○	6	75	50
5	○	4	60	40
6	○	4	70	30

【0038】

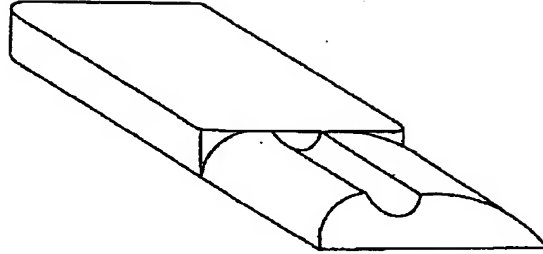
【発明の効果】本発明の塗装代替フィルムは、熱成形による予備成形性が良く、かつ予備成形後の外観に優れるため、意匠性を要求されるバンパー、サイドモール、マッドガード、ホイールキャップ、スポイラー等の自動車

外装部品等の成形品に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塗装代替フィルムの予備成形品の斜視図

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 金山 賢教
東京都港区芝四丁目1番23号 三菱化学エ
ムケーブイ株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AC10C AC10H AK03J AK06C
AK17A AK17B AK25A AK25B
AK25J AK62C AK63C AK64C
AL03C AL05A AL06J AN02C
BA03 BA07 BA10A BA10C
BA13 BA15 CA13B CA23C
DE01C DE01H EH17 GB32
HB00B JA20A JA20B JB16A
JB16J JL01 JL10B JN01A
YY00A YY00B YY00C YY00H